

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297297

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl. H01M 2/16
B29C 67/20
C08J 9/00
H01G 9/02
// C08L 23/12
B29K 23:00
B29K105:04
B29L 7:00

(21)Application number : 10-099633

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 10.04.1998

(72)Inventor : KIUCHI MASAYUKI
TERADA SUMIO
MITSUI HIDENORI
KAWABATA KENJI

(54) MANUFACTURE OF POROUS FILM AND POROUS FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film having large porosity, maximum pore diameter, air permeability and excellent lithium ion conductivity by drawing the film by setting the width directional length of the film constant.

SOLUTION: Desirably, after longitudinally uniaxially drawing a film, reduction in the width directional film length generated at uniaxially drawing time is restored by lateral drawing. The film contains high molecular weight PP on which porosity of a porous film is 30 to 80%, a maximum pore diameter is 0.02 to 2 μ m, a Gurley value is 50 to 800 sec/100 cc, a pentad percentage is not less than 95% and number average molecular weight is not less than 80 thousand. A polyolefine film of polypropylene and polyethylene can be used as a material of the film, and may be a single layer or a multilayer. High porosity of polypropylene having a high pentad percentage is easily realized by high molecular weight so far unusable due to being difficult to realize high porosity in spite of being excellent in mechanical strength to be also indirectly useful for improving mechanical strength of a battery separator by a drawing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-297297

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I	
H01M 2/16		H01M 2/16	P
B29C 67/20		B29C 67/20	B
C08J 9/00		C08J 9/00	A
H01G 9/02	301	H01G 9/02	301
// C08L 23/12		C08L 23/12	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-99633	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月10日	(72) 発明者	木内 政行 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部 興産株式会社高分子研究所内
		(72) 発明者	寺田 澄夫 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部 興産株式会社高分子研究所内
		(72) 発明者	三井 秀則 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部 興産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルムの製造方法および多孔質フィルム

(57) 【要約】

【課題】 延伸多孔化工程におけるフィルムの幅方向の長さ減少の低減によって、空孔率、極大孔径及び透気度の改良された優れたリチウムイオン伝導性を有する電池セパレータ用多孔質フィルムを提供することができる。

【解決手段】 延伸法により多数の貫通微細孔を有する多孔質フィルムを製造するにあたり、該フィルムの幅方向の長さを一定としつつ、延伸する多孔質フィルムの製造方法に関する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸法により多数の貫通微細孔を有する多孔質フィルムを製造するにあたり、該フィルムの幅方向の長さを一定としつつ、延伸することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項2】 延伸法により多数の貫通微細孔を有する多孔質フィルムを製造するにあたり、該フィルムを縦一軸に延伸した後、一軸延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を横延伸によって復元することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載の製造方法によって製造された多孔質フィルムであって、該多孔質フィルムの空孔率が30～80%、極大孔径が0.02～2 μ m、ガーレー値が50～800sec/100ccである多孔質フィルム。

【請求項4】 ベンタッド分率が95%以上、数平均分子量が8万以上である高分子量PPを含む延伸法による多孔質フィルムであって、請求項1又は請求項2記載の製造方法によって製造された多孔質フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池用セパレータや電解コンデンサ用隔膜等として有用な多孔質フィルムとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電池用セパレータや電解コンデンサ用隔膜等としてポリオレフィン系多孔質フィルムが使用されている。特に、近年技術の高度化に伴い、リチウム電池等においては高精度、高機能のセパレータが要求されるようになってきた。

【0003】 電池を例にとってみると、近年高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少ないリチウム電池のような非水電解液電池、特にリチウム二次電池が開発、実用化されている。リチウム電池の負極としては例えば金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着する能力又はインターカレーションにより吸蔵する能力を有する炭素材料、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子材料等が知られており、また正極としては例えば(CF₃)₂N₂で示されるフッ化黒鉛、MnO₂、V₂O₅、CuO、Ag₂CrO₄、TiO₂、LiCoO₂、LiMnO₂等の金属酸化物や硫化物、塩化物が知られている。このようなリチウム二次電池の構成材料であるセパレータの役割は、正負両極の短絡を防止し、しかも貫通微細孔を通してリチウムイオンを迅速に移動させることにあり、以下のような種々の多孔質フィルムが提案されている。

【0004】 ①ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂の単層の多孔質フィルム（特公昭46-40119号公報、特公昭55-32531号公報、特公昭5

9-37292号公報、特開昭60-23954号公報、特開平2-75151号公報、米国特許第3679538号明細書等）。②分子量の異なるポリエチレン混合物やポリエチレンとポリプロピレンの混合物を素材とした多孔質フィルム（特開平2-21559号公報、特開平5-331306号公報等）。③支持体に熱可塑性樹脂や不織布を用いた多孔質フィルム（特開平3-245457号公報、特開平1-258358号公報等）。④材質の異なる熱可塑性樹脂の多孔質膜が複数枚積層された積層多孔質フィルム（特開昭62-10857号公報、特開昭63-308866号公報、特開平2-77108号公報、特開平5-130622号公報、特公平3-65776号公報、特開平6-55629号公報、特開平6-20671号公報、特開平7-307146号公報等）。上記多孔質フィルムは、一般に未延伸のフィルムを延伸により多孔化する延伸法（乾式法）や、抽出可能な充填剤、可塑剤等を配合した未延伸フィルムから溶媒で充填剤、可塑剤等を抽出して多孔化し、必要に応じて抽出前または抽出後に一軸または二軸延伸を施す抽出法（湿式法）で製造されている。

【0005】 湿式法は熱可塑性樹脂に充填剤や可塑剤を配合した樹脂組成物を押出してフィルムを製造し、その後フィルムから充填剤や可塑剤を抽出して多孔化して、多孔質フィルムを得る方法であるが、この方法では充填剤や可塑剤の配合や抽出を必要とし、微細で均一な孔径を有する多孔質フィルムにするためには操作工程が複雑化するだけでなく、抽出液の処理等の問題がある。これに対して延伸法は、熱可塑性樹脂を押出した後に延伸多孔化する方法で製造される。この延伸法は全く溶剤を使用しない乾式プロセスであるため極めて簡便で安全性に優れ且つ低コストのプロセスである上に、微細で均一な孔径の多孔質膜が得られる点で電池用セパレータの製造方法として湿式法に比較して優れている。

【0006】 これらの優れた特徴を有する延伸法により得られた多孔質フィルムを使用した電池用セパレータとして各種のものが提案されているが、電池の高容量化に伴うイオン伝導性向上という要求を十分に満たし得るものではなく、未だ改良の余地がある。イオン伝導性を向上させるためには、多孔質フィルムの空孔率、極大孔径及び透気度を大きくすることが必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 多孔質フィルムの空孔率、極大孔径及び透気度を大きくする技術としては、特開平3-80923号公報、特開平7-268118号公報、特開平8-138643号公報のように、湿式法によって得られた多孔質フィルムを同時或いは逐次に二軸延伸する方法が知られており、幅方向の横延伸倍率は2倍以上である。しかしながら、多孔質フィルムを幅方向に2倍以上横延伸すると幅方向の熱収縮率が大きくなりすぎ、多孔質フィルムが電池用セパレータとして使用

された場合、電極と共に一定の張力下で縦方向に巻回されているため、高温時の電池用セパレータの幅方向収縮による電極間の露出が生じ好ましくない。本発明の目的は、空孔率、極大孔径及び透気度の大きい優れたリチウムイオン伝導性を有する電池セパレータ用多孔質フィルムを延伸法による製造法から提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、延伸法による多孔質フィルムの延伸多孔化工程において、該多孔質フィルムの幅方向の長さ減少を低減することによって、空孔率、極大孔径及び透気度の大きな多孔質フィルムが得られることを見出した。すなわち、本発明は、延伸法により多数の貫通微細孔を有する多孔質フィルムを製造するにあたり、該フィルムの幅方向の長さを一定としつつ、延伸することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法に関する。また、本発明は、延伸法により多数の貫通微細孔を有する多孔質フィルムを製造するにあたり、該フィルムを縦一軸に延伸した後、一軸延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を横延伸によって復元することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法に関する。

【0009】本発明の多孔質フィルムの製造法によれば、空孔率が30～80%、極大孔径が0.02～2μm、ガーレー値が50～800sec/100ccである多孔質フィルムを提供することができる。さらに、本発明の多孔質フィルムの製造法によれば、従来、多孔化が困難であったペンタッド分率が95%以上、数平均分子量が8万以上である高分子量PPを含む多孔質フィルムであって、空孔率、極大孔径及び透気度の大きな多孔質フィルムを提供することができる。

【0010】本発明の多孔質フィルムに使用される材料としては、電池用セパレータ用途に通常よく使用されるものであれば特に制限はなく、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルムが利用できる。また、本発明の多孔質フィルムは単層又は多層のいずれの構成であっても良い。

【0011】本発明に使用されるポリプロピレンは、アイソタクチックインデックスが95%以上であって、数平均分子量が8万以上、より好ましくは10万以上、数平均分子量和重量平均分子量の比が5以下のものが空孔率、極大孔径及び透気度の改良効果が大きく好ましい。さらに、ポリプロピレンの結晶化温度は110℃以上さらに好ましくは112℃以上が好適である。

【0012】ポリプロピレンのペンタッド分率は、高分子分析ハンドブック（日本分析化学会編集）の記載に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルから、ピーク高さ法によって算出した。¹³C-NMRスペクトルの測定は、日本電子（株）製 EX-400型 FT-NMR を使用して、 α -ジクロロベンゼン中、測定温度130℃、積算回数8000回の条件で行った。ペンタッド分

率はポリプロピレンの立体規則性の指標であり、この値が100%に近づくに伴って、ポリプロピレンの剛性及び融点が高くなる。

【0013】また、ポリプロピレンには、ポリエチレン、ポリ（エチレン-プロピレン）共重合体、ポリブテン1、ポリ（プロピレン-ブテン1）共重合体等のポリオレフィンを適宜配合してもよく、配合する割合は両成分の合計重量中に占めるポリプロピレンの割合で99～90重量%、ポリオレフィンの割合で1～10重量%である。

【0014】ポリプロピレンとポリオレフィンとを配合する方法については特に制限はないが、通常の混練機を用いた混練により配合することができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール等を用いて熔融混練し、ペレットを得ることができる。また、ヘンシェルミキサー、タンブラー等を用いてドライブレンドによって配合しても良い。さらに、ポリプロピレンを重合する際に、エチレン、プロピレン、ブテン1等のモノマーを添加することにより逐次重合物としてポリプロピレンとポリオレフィンとの配合物を得ると、混合が微細且つ均一になり好適である。

【0015】本発明に使用するポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン等のいずれであっても良いが、好ましくは高密度ポリエチレンである。ポリエチレンの数平均分子量は1万以上、より好ましくは2万以上のものが空孔率、極大孔径及び透気度の改良効果が大きく好適である。

【0016】本発明の多孔質フィルムには、電池用セパレータとしての特性を損なわない範囲において、界面活性剤、老化防止剤、可塑剤、難燃剤、着色剤、或いはガラス繊維、ケイ素系繊維等の補強材が適宜含まれても良い。

【0017】本発明の多孔質フィルムの具体的な製造方法としては、例えば、ポリエチレンフィルム或いはポリプロピレンフィルムを熔融押し出した後、延伸多孔化して単層多孔質フィルムを得る方法、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとを熔融共押し出した後、延伸多孔化して多層多孔質フィルムを得る方法、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとをそれぞれ別々に熔融押し出し積層した後、延伸多孔化して多層多孔質フィルムを得る方法等がある。また、延伸多孔化工程において多孔質フィルムの幅方向の長さ減少を低減するためには、フィルムの幅方向の両端をチャック、ピンチロール等で固定しつつ延伸する方法、フィルムを縦一軸に延伸した後、一軸延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を横延伸によって復元する方法等がある。いずれの方法でも本発明の多孔質フィルムを製造することができる。

【0018】熔融押し出し方法は、Tダイによる熔融押

し出し成型法、インフレーション法等により行われる。例えばフィルムをTダイにより熔融成形する場合、一般にそれぞれの樹脂の熔融温度より20～60℃高い温度で、ドラフト比5～500、好ましくは50～300のドラフト比で行われ、また引き取り速度は特に限定されないが、通常10～50m/分で成形される。溶融押し出しされたフィルムは結晶性及びその配向性を高めるために熱処理される。熱処理温度は、ポリプロピレンフィルムについては120～160℃、好ましくは135～150℃であり、ポリエチレンフィルムについては100～130℃、好ましくは110～125℃である。

【0019】熱処理されたポリプロピレンフィルムは、その複屈折が $10 \times 10^{-3} \sim 25 \times 10^{-3}$ 、好ましくは $12 \times 10^{-3} \sim 23 \times 10^{-3}$ で、100%伸長時の弾性回復率が70～94%、好ましくは75～92%の範囲にあるのが好適である。また、ポリエチレンフィルムは、その複屈折が $25 \times 10^{-3} \sim 48 \times 10^{-3}$ 、好ましくは $30 \times 10^{-3} \sim 45 \times 10^{-3}$ で、50%伸長時の弾性回復率が40～80%、好ましくは50～75%の範囲にあるのが好適である。複屈折がこれらの上限値より大きくなると、フィルムの幅方向の強度が小さくなるために、延伸多孔化工程において幅方向の長さを一定として延伸することが困難となる。また、複屈折がこれら

式(1)

$$\text{弾性回復率} = \frac{100\% \text{伸長時の長さ} - 100\% \text{伸長後荷重0となった時の長さ}}{\text{伸長前の長さ}} \quad (\%)$$

【0022】

式(2)

$$\text{弾性回復率} = \frac{50\% \text{伸長時の長さ} - 50\% \text{伸長後荷重0となった時の長さ}}{50\% \text{伸長時の長さ} - \text{伸長前の長さ}} \quad (\%)$$

【0023】熱処理したフィルムはそのまま又は熱圧着等により積層された後延伸し多孔化する。例えば積層された後延伸する場合は、延伸は、低温延伸した後、高温延伸するのが好ましい。低温延伸は普通には延伸ロールの周速差で延伸される。低温延伸の温度はマイナス20℃～プラス50℃、特に20～35℃が好ましい。この延伸温度が低すぎると作業中にフィルムの破断が生じ易く、逆に高すぎると多孔化が不十分になるので好ましくない。低温延伸の倍率は5～200%、好ましくは10

$$\text{式(3)} \quad E_t = [(L_t - L_0) / L_0] \times 100$$

【0025】低温延伸したフィルムは、次いで高温で縦一軸に延伸される。高温縦延伸は普通には加熱空気循環オープン中で延伸ロールの周速差で延伸される。高温縦延伸の温度は70～130℃、特に100～128℃

の下限值より小さくなると、延伸しても多孔化が十分にできないので適当ではない。さらに、弾性回復率が上記範囲をはずれた場合も多孔化の程度が十分でなくなり、延伸後の多孔質フィルムの孔径や孔径分布、空孔率、層間剥離強度、機械的強度等に影響し品質にバラツキが生じやすくなる。

【0020】本発明において、複屈折は偏光顕微鏡を使用し、直交ニコル下でベレックコンペンセータを用いて測定された値である。また、弾性回復率は、次の式

(1)及び(2)による。式(1)はポリプロピレンフィルムの場合、式(2)はポリエチレンフィルムの場合である。なお、ポリプロピレンフィルムは、25℃、65%相対湿度において試料幅10mm、長さ50mmで引張試験機にセットし50mm/min.の速度で100%まで伸長した後、直ちに同速度で弛緩させたものを測定し、またポリエチレンフィルムは、25℃、65%相対湿度において試料幅15mm、長さ2インチで引張試験機にセットし2インチ/min.の速度で50%まで伸長した後、1分間伸長状態で保持しその後同速度で弛緩させたものを測定した。

【0021】

【数1】

30 【数2】

～100%の範囲である。延伸倍率が低すぎると、所定の空孔率が小さいものしか得られず、また高すぎると所定の空孔率と孔径のものが得られなくなるので上記範囲が適当である。本発明において低温延伸倍率(E_t)は次の式(3)に従う。式(3)の L_t は低温延伸後のフィルム寸法を意味し、 L_0 は低温延伸前のフィルム寸法を意味する。

【0024】

Cが好ましい。この範囲を外れると十分に多孔化されないで適当でない。また高温縦延伸は低温延伸の温度より40～100℃高い温度で行うのが好適である。高温縦延伸の倍率は100～400%の範囲である。延伸

倍率が低すぎると、ガス透過率が低く、また高すぎるとガス透過率が高くなりすぎるので上記範囲が好適である。本発明において高温縦延伸倍率 (E_1) は次の式 (4) に従う。式 (4) の L_1 は高温縦延伸後のフィルム寸法を意味し、 L_0 は低温延伸後のフィルム寸法を意味する。

【0026】

$$(式4) \quad E_1 = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

【0027】延伸多孔化工程における多孔質フィルムの幅方向の長さ減少を低減するためには、高温延伸で縦一軸に高温縦延伸をした後に高温横延伸を行う。高温横延伸には、加熱空気循環オープン中でフィルムの幅方向の両端をチャックで固定してテンター方式に幅方向に延伸する方法、スパイラルロールを用いてリード角に従った延伸を行う方法等がある。高温横延伸の温度は、70～130℃、特に好ましくは100～128℃である。この範囲をはずれると、高温横延伸しても空孔率、極大孔径及び透気度が改良されないで適当でない。

【0028】通常、低温延伸及び高温縦延伸によって、多孔質フィルムの幅方向の長さは延伸前のそれに対して80～90%程度に減少する。高温横延伸の延伸倍率はこの幅方向の長さの減少を適切に復元する範囲で行うのが好ましい。高温横延伸の延伸倍率は、5～40%、より好ましくは10～30%、さらに好ましくは10～20%である。延伸倍率が低すぎると、高温縦延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を復元するに至らず、また高すぎるとフィルムの厚みのバラツキが大きくなり、しかも場合によっては多孔質フィルムの破膜が生じるので、上記範囲が好適である。本発明において、高温横延伸倍率 (E_2) は次の式 (5) に従う。式 (5) の L_2 は高温横延伸後のフィルムの幅方向長さを意味し、 L_0 は低温延伸及び高温縦延伸後のフィルムの幅方向の長さを意味する。

【0029】

$$(式5) \quad E_2 = [(L_2 - L_0) / L_0] \times 100$$

【0030】本発明において、低温延伸、高温縦延伸及び高温横延伸をした後、高温延伸の温度で熱固定する。熱固定は、延伸時に作用した応力残留によるフィルムの延伸方向への収縮を防ぐために予め延伸後のフィルム長さが10～50%減少する程度熱収縮させる方法や、延伸方向の寸法が変化しないように規制して加熱する方法等で行われる。この熱固定によって寸法安定性のよい所期の課題を満たすセパレータにすることができる。

【0031】このようにして製造される多孔質フィルムは、前記製造条件によっても多少異なるが、空孔率は30～80%、好ましくは35～70%、極大孔径は0.02～2μm、好ましくは0.05～0.18μm、ガーレー値は50～800sec/100cc、好ましくは70～600sec/100ccである。多孔質フィルムを電池用セパレータとして使用した場合、空孔率及

び極大孔径及び極大孔径が上記範囲より小さくなると、イオンの移動性が悪くなり、また大きすぎると機械的強度が低下するので適当ではない。電池用セパレータフィルムの厚みは機械的強度、性能、小型化等の面から15～50μm、さらに好ましくは20～40μmが適当である。

【0032】本発明の多孔質フィルムは、延伸多孔化工程におけるフィルムの幅方向の長さの減少を低減することを特徴としている。幅方向の長さ減少の低減は、フィルムの両端をチャック、ピンチロール等で固定しつつ延伸する方法、フィルムを縦一軸に延伸した後、一軸延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を横延伸によって復元する方法等によって達成できる。このフィルムの幅方向の長さ減少の低減は、空孔率、極大孔径及び透気度の改良に効果があり、空孔率、極大孔径が大きく、ガーレー値の小さな多孔質フィルムを提供することができる。

【0033】また、本発明の多孔質フィルムは、機械的強度が優れているにもかかわらず多孔化が困難であるために利用することが難しかった高分子量でしかもペンタッド分率の高いポリプロピレンの空孔率、極大孔径及び透気度を改良することができる。このような材料の多孔化を容易にすることは、間接的には延伸法による電池用セパレータの機械的強度改良にも有用である。

【0034】

【発明の実施の形態】次に実施例及び比較例を示し、本発明の多孔質フィルムについて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

数平均分子量108000、アイソタクチックインデックス96%、結晶化温度111℃のポリプロピレン (ブランドポリマー (株) 製 E103) を吐出幅400mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用して溶融押し出した。吐出フィルムは、90℃の冷却ロールの導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、40m/minで引き取られた。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は10.9μmであった。この未延伸フィルムは、150℃の熱風循環オープン中、145℃に加熱されたロールに導かれて熱処理された。熱処理後のポリプロピレンフィルムの複屈折は、22.6×10⁻³、100%伸長時の弾性回復率は86.8%であった。

【0036】密度0.964g/cc、融点132℃の高密度ポリエチレン (三井化学 (株) 製 ハイゼックス 5202B) を吐出幅400mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用して溶融押し出した。吐出フィルムは、115℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、20m/minで引き取られた。得られた未延伸ポリプロピレンフィルムの膜厚は8μmであった。

【0037】次いで、両外層がポリプロピレンで内層がポリエチレンのサンドイッチ構造の3層の積層フィルムを次のようにして製造した。三組の原反ロールスタンドから、前記熱処理した未延伸ポリプロピレンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムとを、それぞれ巻きだし速度4.0m/minで巻きだし、加熱ロールに導き温度134℃、線圧1.8kgf/cmで熱圧着し、その後同速度で50℃の冷却ロールに導いて巻き取った。このときの速度は4.0m/min、巻きだし張力はポリプロピレンフィルムが3kgf、ポリエチレンフィルムが0.9kgfであった。

【0038】この3層の積層フィルムは、35℃に保持されたニップロール間で25%低温延伸された。このときのロール間は350mm、供給側のロール速度は1.6m/minであった。引き続き126℃に加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してローラ間で総延伸量180%になるまで高温縦延伸された後、126℃に加熱されたロールで延伸後のフィルム長さの17%緩和させた。この一軸延伸フィルムは、幅方向のフィルム長さ減少を復元するために、126℃に加熱された熱風循環オープン中で幅方向両端をチャックで固定したテンター方式の高温横延伸を行った。高温横延伸倍率は10%であった。延伸後の多孔質フィルムは延伸温度と同じ126℃で熱固定された。

【0039】得られた積層多孔質フィルムのガーレー値及びニードル貫通力の測定結果を表1に示す。上記評価の方法は以下に従って行った。

① ガーレー値

JIS P8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーデンソメーター（東洋精機社製）を使用した。試料片を直径28.6mm、面積645mm²の円孔に締め付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し透気度（ガーレー値）とした。

② ニードル貫通力

試料を直径11.28mm、面積1cm²の円孔ホルダーに固定し、先端形状が0.5R、直径1mmφのニードルを2mm/secの速度で下降させ突き刺し、貫通荷重を測定した。

【0040】実施例2

実施例1で、高温横延伸倍率を20%とした以外は実施例1と同様にして多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムのガーレー値及びニードル貫通力の測定結果を表1に示す。

【0041】実施例3

実施例1で、数平均分子量130000、アイソタクチックインデックス95.4%のポリプロピレン（グラントポリマー（株）製 B101）と数平均分子量92000、結晶化温度120℃のブロックPP（グラントポリマー（株）製 B601H）の50/50ブレンド物を用いて、高温横延伸倍率を10%とした以外は実施例1と同様にして多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの空孔率、極大孔径及びガーレー値の測定結果を表2に示す。空孔率及び極大孔径は、水銀ポロシメータ（ユアサアイオニック（株）製）で測定した細孔分布曲線の極大値から求めた。詳しくは、MD30mm、TD300mmの試料片を採取し、セルの中に入れ、細孔径に対する水銀量と圧力から空孔率を極大孔径を求めた。

【0042】実施例4

実施例3で、高温横延伸倍率を20%とした以外は実施例3と同様にして多孔質フィルムを得た。この体フィルムの空孔率極大孔径及びガーレー値の測定結果を表2に示す。

【0043】比較例1

実施例1で、高温横延伸を行わない多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムのガーレー値及びニードル貫通力の測定結果を表1に示す。

【0044】比較例2

実施例1で、数平均分子量70000、アイソタクチックインデックス94.3%、結晶化温度112℃のポリプロピレン（グラントポリマー（株）製 F104）を用いて、高温横延伸を行わない多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムのガーレー値及びニードル貫通力の測定結果を表1に示す。

【0045】比較例3

実施例3で、高温横延伸を行わない多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの空孔率、極大孔径及びガーレー値の測定結果を表2に示す。

【0046】

【表1】

	高温横延伸倍 率 (%)	ガーレー値 (sec/100cc)	ニードル突刺 し強さ (gf)
実施例 1	10	464	496
実施例 2	20	378	463
比較例 1	なし	633	523
比較例 2	なし	478	431

【0047】

【表2】

	高温横延伸 倍率 (%)	空孔率 (%)	極大孔径 (μ m)	ガーレー値 (sec/100cc)
実施例 3	10	43.4	0.110	464
実施例 4	20	45.3	0.123	378
比較例 3	なし	39.4	0.101	633

【0048】

【発明の効果】本発明によると、延伸多孔化工程におけるフィルムの幅方向の長さ減少の低減によって、空孔率、極大孔径及び透気度の改良された優れたリチウムイオン伝導性を有する電池セパレータ用多孔質フィルムを提供することができる。また、本発明の多孔質フィルム

は、機械的強度が優れているにもかかわらず多孔化が困難であるために利用し難かった高分子量でしかもペンタッド分率の高いポリプロピレンの多孔化を容易にし、間接的には延伸法による電池用セパレータの機械的強度改良にも有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

識別記号

F I

B 2 9 K 23:00

105:04

B 2 9 L 7:00

(72) 発明者 川端 健嗣

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所内

BEST AVAILABLE COPY